

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 3026316 A1

⑯ Int. Cl. 3:

B 44 F 9/04

B 44 C 3/02

C 08 L 67/06

⑯ Anmelder:

P & G Products Inc., Van Nuys, Calif., US

⑯ Vertreter:

Zenz, J., Dipl.-Ing., 4300 Essen; Helber, F., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anw., 6144 Zwingenberg

⑯ Erfinder:

Platka, William J., Beverly Hills, Calif., US; Ganger, Richard  
A., Carmel Valley, Calif., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung eines nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkts sowie nach dem Verfahren  
hergestelltes Produkt

DE 3026316 A1

DE 3026316 A1

PATENTANWÄLTE ZENZ & HELBER · D 4300 ESSEN 1 · AM RUHRSTEIN 1 · TEL.: (02 01) 4126 87

Seite

*29. Aug. 5. 1-7  
P 492 Beachr. 5. 8-26*

3026316

**P & G PRODUCTS, INC., 7590 Ventura Canyon Avenue,  
Van Nuys, Californien 91402, V.St.A.**

Verfahren zur Herstellung eines nachgeahmten  
Marmor- oder Onyx-Produkts sowie nach dem Ver-  
fahren hergestelltes Produkt.

**A n s p r ü c h e**  
=====

1. Verfahren zur Herstellung eines verstärkten, nach-  
geahmten Marmor- oder Onyx-Produkts, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß

- a.) eine Form vorgesehen wird, auf welche
- b.) eine dünne, im wesentlichen klare Schicht  
aus aushärtbarem Harz aufgebracht wird, worauf
- c.) eine erste Schicht eines Gemisches aus warm-  
aushärtendem Polyesterharz und Füllstoff auf  
die Schicht aus aushärtbarem Harz aufgebracht  
wird, wobei das Polyesterharz und der Füllstoff  
so gewählt werden, daß die erste Schicht im  
wesentlichen durchscheinend ist,

130065/0361

- d.) daß dann in der ersten Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht Masern gebildet werden,
  - e.) daß auf der Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht eine Lage von Fasern aufgebracht wird, auf der
  - f.) eine zweite Schicht von warmaushärtendem Polyesterharz und Füllstoff aufgetragen wird, und daß
  - g.) die verschiedenen Schichten dann zur Bildung des gewünschten Produkts ausgehärtet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Form eine einteilige Negativ-Form in Form einer Badewanne verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus der Glasfritte, Aluminiumtrihydrat und Gemische dieser Stoffe enthaltenden Gruppe gewählt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Masern aus einer Zusammensetzung hergestellt werden, die 50 bis 80 Gew.% eines anorganischen Füllstoffs und eines Binders enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht aus einem Gemisch aus warmaushärtendem Polyesterharz und Füllstoff aufgesprüht wird.

6. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2 hergestelltes Produkt.
7. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 3 oder 4 hergestelltes Produkt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die auf die Form aufgebrachte Schicht aus dünnem, im wesentlichen klarem aushärtbarem Harz, als auch die erste Schicht aus dem Gemisch aus warm-aushärtendem Polyesterharz und Füllstoff jeweils bis in einen zähviskosen Zustand ausgehärtet werden, bevor eine weitere Schicht aufgebracht wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines verstärkten, nachgeahmten Kunststoff- oder Onyx-Produkts, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a.) eine Form vorgesehen wird, in welche
  - b.) eine Zusammensetzung mit
    - i.) einem ungesättigten Polyesterharz,
    - ii.) einem chemisch verträglichen flüssigen polymerisierbaren Monomer, welches das Polyesterharz zu vernetzen vermag,
    - iii.) einem Füllstoff, und
    - iv.) zwischen 2 bis 20 Gew.% eines Lösungsmittels für das ungesättigte Polyesterharz und das Monomerso auf die Form aufgesprührt wird, daß eine Schicht entsteht, wobei die Brechungsindizes des vernetzten Polyesterharzes und des Füllstoffs beide innerhalb des Bereichs von

130065/0361

1,5 bis 1,7 gewählt sind, so daß die erste Schicht im wesentlichen durchscheinend ist;

- c.) daß in der ersten Schicht sichtbare Masern gebildet werden;
- d.) daß ein Gemisch aus Fasern und einem austrocknenden Harz auf der ersten Schicht aufgebracht und so eine Stützschicht gebildet wird; und
- e.) daß die verschiedenen Schichten vollständig ausgehärtet werden, so daß das gewünschte verstärkte nachgeahmte Kunststoff- oder Onyx-Produkt entsteht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Faser Glasfasern verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Form vor dem Aufsprühen der im wesentlichen durchscheinenden Schicht mit einer klaren dünnen Schicht beschichtet wird.

12. Nach dem Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 hergestelltes Produkt.

13. Verfahren zur Herstellung eines verstärkten nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkts, dadurch gekennzeichnet, daß

- a.) eine Form vorgesehen wird, auf die
- b.) eine dünne, im wesentlichen klare aushärtbare Harzschicht aufgetragen wird, die

- c.) wenigstens teilweise zum Aushärten gebracht wird;
- d.) daß eine erste Schicht eines Polyesterharz-/Füllstoff-Gemisches auf die Form aufgesprüht wird, welches
  - i.) ein warm aushärtendes Polyesterharz als Grundharz aufweist, welche aus einem Äthylenisch ungesättigten Polyesterharz und einem hiermit verträglichen flüssigen polymerisierbaren Monomer zur Vernetzung des ungesättigten Polyesterharzes gebildet ist,
  - ii.) einen feinverteilten Füllstoff, der im wesentlichen den gleichen Brechungsindex wie das Grundharz hat, so daß die erste Schicht im wesentlichen durchscheinend ist, und
  - iii.) ein niedrig siedendes Lösungsmittel aufweist;
- e.) daß in der ersten Schicht deutlich sichtbare Masern gebildet werden;
- f.) daß die erste Schicht wenigstens teilweise ausgehärtet wird;
- g.) daß eine Schicht eines Gemisches aus Fasern und aushärtbarem Binder auf der ersten Schicht aufgetragen wird;
- h.) daß auf der Faserschicht eine Schicht eines Gemisches aus warm aushärtendem Harz und einem Füllstoff aufgebracht wird; und daß

i.) die verschiedenen Schichten zur Bildung des gewünschten Produkts vollständig ausgehärtet werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne und im wesentlichen klare aushärtbare Harzschicht aus einem warm aushärtenden Polyesterharz gebildet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Verfahrensstufen e.) und/oder h.) aufgebrachte(n) Schicht(en) jeweils 50 bis 85 Gew.% eines Füllstoffs aufweisen, der aus der Glasfritte, Siliziumoxyd, Aluminiumtrihydrat und/oder Gemische dieser Stoffe enthaltenden Gruppe gewählt sind.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der feinverteilte Füllstoff in einer Siebfeinheit von 60 gewählt ist.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Lösungsmittel zwischen 2 bis 20 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht von i.) und ii.) gewählt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die im Verfahrensschritt e.) gebildeten Masern aus einer hochpigmentierten Polyesterharz-Zusammensetzung gebildet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die im Schritt g.) verwendeten Fasern Glasfasern und der aushärtbare Binder ein Polyesterharz sind.
20. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 13 oder 14 hergestelltes Produkt.
21. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 15 oder 16 hergestelltes Produkt.
22. Nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 17 oder 18 hergestelltes Produkt.

B e s c h r e i b u n g

oooooooooooooooooooo

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines verstärkten, nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkts sowie das nach diesem Verfahren hergestellte Produkt selbst.

Zur Herstellung von nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkten wurden verschiedene Verfahren entwickelt, mit denen die Maserungen oder Streifenbildung in einer Kunstharz-Grundsubstanz derart erzeugt werden, daß ein dem wirklichen Aussehen von Marmor oder Onyx ähnliches Aussehen erhalten wird. Eines der vielleicht ältesten Verfahren zur Erzeugung eines "Marmor-aussehens" ist ähnlich dem beim Backen eines Marmor-kuchens. In beiden Situationen wird ein Färbemittel zu einem Bindemittel zugefügt (Pulver im einen und Harz im anderen Fall). Lediglich durch Verrühren des Färbemittels in begrenztem Umfange werden Farbstreifen erzeugt, die das Bindemittel durchziehen. Wenn das Produkt fertiggestellt ist, wird ein dem Aussehen von Marmor ähnliches Aussehen erhalten.

Synthetische oder nachgeahmte Marmor- und Onyx-Produkte sind im Stand der Technik also bekannt. Diese Produkte werden üblicherweise gegossen, so daß sie Waschbecken o.dgl. bilden. Es wurden Versuche unternommen, die bekannten Verfahren zur Herstellung größerer Gebilde anzuwenden, beispielsweise von Badewannen oder anderen großen Behältern u.dgl., jedoch waren diese Versuche nicht erfolgreich.

Ein bei nach den bekannten Verfahren hergestellten großen Gebilden auftretendes Problem liegt darin, daß sie extrem schwer und daher schwierig zu transportieren sind. Außerdem ist eine große Menge Harz erforderlich, um ein solches Gebilde herzustellen, wodurch der Preis erheblich steigt. Ein weiterer, bei nach den bekannten Verfahren hergestellten großen Gebilden auftretender Nachteil liegt darin, daß sie temperaturempfindlich sind. Dies kann zu einem Splittern oder Verziehen oder unter bestimmten anderen Bedingungen zu anderen Problemen führen.

In der US-PS 3 396 067 ist ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von nachgeahmten Onyx angegeben. Bei diesem Patent wird ein undurchsichtiger Füllstoff in einem gegossenen transparenten warm ausgehärteten Polyester-Kopolymer-Harz eingebettet. Das Polyesterharz wird mit bekannten Füllstoffen, wie Glasflitter, Silizium usw. gefüllt, die den gleichen Brechungsindex wie das Harz haben. Die US-PS 3 328 499 offenbart ein ähnliches Gußverfahren zur Herstellung ähnlicher Produkte. In einer weiteren Vorveröffentlichung, der US-PS 3 773 886 ist ein Verfahren offenbart, bei dem verschiedene Schichten angewandt werden, um das Aussehen von nachgeahmtem oder gezüchtetem Marmor zu erreichen. Um die Streifenbildung zu erzielen, wird bei der letzterwähnten Druckschrift ein Gemisch verwendet, welches ein gummielastisches polymeres Material enthält, welches die langgestreckten Streifen erzeugt.

Andere bekannte Verfahren zur Herstellung nachgeahmten Marmors u.dgl. sind in den US-PS'en 3 370 114, 3 394 021 und 3 434 911 beschrieben.

Diese Veröffentlichungen beziehen sich alle auf Verfahren, die eine Anzahl von Nachteilen aufweisen. Daher besteht seit langem ein Erfordernis für ein Verfahren, welches relativ einfach durchzuführen ist und zur Herstellung auch von großen Gebilden mit dem nachgeahmten Aussehen von Marmor oder Onyx anwendbar ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem auch große Gebilde, wie beispielsweise Badewannen, hergestellt werden können, wobei das Verfahren so durchführbar ist, daß die Probleme des Splitters, des Verziehens o.dgl. nicht auftreten. Außerdem soll das Verfahren unter Verwendung von geringeren Harzmengen, wie bei den bekannten Verfahren, durchführbar sein, wobei diese und andere Vorteile zu einem Verfahren führen sollen, bei dem das Fertigprodukt einen völlig verschiedenen Querschnitt aufweist, so daß eine bezogen auf das Gewicht hohe Festigkeit erreicht wird. Dabei sollen diese Vorteile ohne Verschlechterung des Aussehens des Produkts hinsichtlich der Maserung oder Streifenbildung erreicht werden. Zusätzlich sollen beim erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen oder Stoffe verwendet werden, die sprühbar sind, so daß die bekannten Gußverfahren vermieden werden.

Die Erfindung ist für die Herstellung eines breiten Bereichs von Produkten anwendbar. Ihr spezieller Einsatzzweck liegt aber in der Herstellung großer Gebilde, die ein dem Aussehen von Marmor oder Onyx nachgeahmtes Aussehen haben. Es hat sich gezeigt, daß ein solches Aussehen in besonderem Maße ästhetisch befriedigt bei der Anwendung zur Herstellung von Waschbecken, Badewannen u.dgl.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines verstärkten, nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkts zeichnet sich dadurch aus, daß eine Form vorbestimmter Konfiguration vorgesehen wird, auf die zunächst eine dünne, im wesentlichen klare Schicht aus aushärtbarem Harz aufgebracht wird, worauf eine erste Schicht eines Gemisches aus warm aushärtendem Polyesterharz und Füllstoff auf die Schicht aus aushärtbarem Harz aufgebracht wird, wobei das Polyesterharz und der Füllstoff so gewählt werden, daß die erste Schicht im wesentlichen durchscheinend ist, daß dann in der ersten Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht Masern gebildet werden, daß auf der Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht eine Lage von Fasern aufgebracht wird, auf der eine zweite Schicht von warm aushärtendem Polyesterharz und Füllstoff aufgetragen wird, und daß die verschiedenen Schichten dann zur Bildung des gewünschten Produkts ausgehärtet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird also auf eine Form vorbestimmter Konfiguration zunächst die im wesentlichen klare Schicht aus aushärtbarem Harz aufgebracht. Diese Art der Anfangsbeschichtung ist

bekannt und wird oft auch als "Gelschicht" bezeichnet, Nach dem Aufbringen der Gelschicht wird dann die erste Schicht des Gemisches aus Polyesterharz und Füllstoff auf der Gelschicht aufgesprüht. Die Möglichkeit, dieses Gemisch aufzusprühen, stellt einen der großen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik dar, da früher verschiedene Gießschritte durchzuführen waren. Ein Gußverfahren ist aber erheblich zeitaufwendiger als das Aufsprühen. Außerdem ermöglicht das Aufsprühen eine bessere Steuerung der Auftragung des Gemisches. Masern aus einem opaken Füllstoff werden dann in der ersten Schicht des Gemisches aus Harz und Füllstoff gebildet. Nach der teilweisen Aushärtung der gemaserten Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht soweit, daß sie eine klebrige Schicht bildet, wird eine Schicht von Glasfasern auf der ersterwähnten Schicht aufgebracht und mit ihr laminiert. Diese Glasfaser können zuvor ebenfalls mit einem aushärtbaren und zuvor mit einem Katalysator vernetzten Harz beschichtet sein, und die Faser-Harz-Füllstoff-Zusammensetzung läßt man ebenfalls bis in einen klebrig zähen Zustand aushärten. Durch Bildung einer diskreten Faserschicht im nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkt in der beschriebenen Weise wird ein weiterer Vorteil gegenüber dem bekannten Stand der Technik erreicht. Durch die Bildung der Faserschicht wird eine hohe Festigkeit, bezogen auf das Gewicht, erhalten. Dies ermöglicht es, die Harzschicht ohne Beeinträchtigung der Festigkeit dünner auszubilden. Eine zweite Schicht eines Polyesterharz-/Füllstoff-Gemisches wird dann auf der Glasfaser-Schicht aufgetragen und ebenfalls zur Aushärtung gebracht.

Nach dem endgültigen und vollständigen Aushärten der verschiedenen Schichten kann das Produkt von der Form getrennt werden. Dabei wird ein Sandwich-Aufbau aus Polyesterharz-/Füllstoff-Glasfaser-Polyesterharz-/Füllstoff erhalten. Dieser Sandwich-Aufbau und die Verwendung der speziellen Komponenten in jeder der Schichten des Sandwichs hat sich als speziell vorteilhaft zur Herstellung großer Gebilde, wie Badewannen, herausgestellt. Zusätzlich wird durch die Verwendung der speziellen Verbindung ein durchscheinendes Produkt erzeugt, welches das Aussehen von Marmor oder Onyx nachahmt und das zu einem Bruchteil der Kosten für wirklichen Marmor oder Onyx hergestellt werden kann.

Die für die Verwendung kennzeichnenden neuen Markmale sowohl nach ihrem Aufbau als auch nach ihrer Anwendungsweise werden zusammen mit weiteren kennzeichnenden Markmalen und Vorteilen in der nachstehenden Beschreibung in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert, die ein gegenwärtig bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung darstellt, wobei ausdrücklich festzuhalten ist, daß die Zeichnung lediglich zum Zweck der Illustration und Beschreibung und nicht zur Bestimmung des Schutzmangangs dienen soll.

Es zeigt:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines in der erfindungsgemäßen Weise hergestellten Endprodukts;

Fig. 2 eine perspektivische Ansicht, die eine mit einer ersten Schicht aus Polyesterharz und Füllstoff beschichtete Form zeigt;

Fig. 3 eine perspektivische Ansicht der Form, wobei in der ersten Schicht aus Polyesterharz-/Füllstoff farbige Maser gebildet

73065/0361

Fig. 4 eine die anfängliche Beschichtung der Form sowie die in der ersten Schicht aus Polyesterharz-/Füllstoff gebildeten Masern zeigende Schnittansicht;

Fig. 5 die Aufbringung einer Glasfaserschicht auf der Polyesterharz-/Füllstoff-Schicht;

Fig. 6 die Laminierung der Glasfaserschicht auf der Form;

Fig. 7 die Aufbringung einer zweiten Schicht aus Polyesterharz-/Füllstoff; und

Fig. 8 eine Schnittansicht durch die verschiedenen, auf der Form aufgetragenen Schichten.

Allgemein gesprochen befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zur Herstellung eines nachgeahmten Marmor- oder Onyx-Produkts und das auf diese Weise hergestellte Produkt selbst. Bei der Nachahmung von Marmor oder Onyx wird es allgemein für erforderlich gehalten, ein Aussehen zu erreichen, bei dem das Produkt die hiermit verbundene Tiefe oder Dicke zu haben scheint. Dies wird beim Stand der Technik dadurch erreicht, daß zunächst eine erste Gelschicht-Lage und dann eine mit Füllstoff versetzte durchscheinende Polyesterharz-Lage gegossen wird. Bei der vorliegenden Erfindung kann ebenfalls eine erste Gelschicht und eine mit Füllstoff versetzte durchscheinende Polyesterharz-Schicht verwendet werden, jedoch wird das Erfordernis, diese Schichten zu gießen, vermieden. Zusätzlich werden für jede der Schichten verschiedene Komponenten verwendet, was zu einem abweichenden Querschnittsaufbau führt.

In Fig. 1 ist ein nach dem erfindungsgemäßem Verfahren hergestelltes Endprodukt 10 von Wannenform dargestellt. Das Produkt 10 weist eine mittige Vertiefung 12 auf, die von Seitenwänden 14 gebildet wird. Die Seitenwände 14 setzen sich beim dargestellten Ausführungsbeispiel nach außen fort, so daß sie einen Flansch 16 bilden. Durch Anwendung des erfindungsgemäßem Verfahrens hat die Innenfläche 18 ein im wesentlichen glattes und angenehmes Aussehen, wie dies auch bei keramischen Badewannen, Waschbassins o.dgl. der Fall ist. Da die Außenfläche 20 im allgemeinen nicht sichtbar ist, muß sie nicht glatt ausgebildet werden, weshalb sie im allgemeinen ein rauhes Aussehen hat.

In Fig. 2 ist eine Form 22 dargestellt, die zur Herstellung des in Verbindung mit Fig. 1 diskutierten Fertigprodukts 10 dient. Die Form 22 weist einen nach außen vorspringenden Flansch 24 auf, der in einen nach oben weisenden Rand 26 ausläuft. Die Form 22 hat eine im wesentlichen trapezförmige vorspringende Form, die zur Bildung der Vertiefung 12 des Fertigprodukts 10 dient. In der Form 22 ist eine Öffnung 30 vorgesehen, die so angeordnet ist, daß sie den Abfluß einer üblichen Badewanne bildet. Es ist festzuhalten, daß das Endprodukt 10 ebenso wie die Form 22 lediglich zu Illustrationszwecken dargestellt sind, und daß eine Vielzahl von Abwandlungen weiterer Formen und Abmessungen im Rahmen des Erfindungsgedankens angewandt werden können.

Wie oben erwähnt, wird die Form 22 zur Erzeugung des Produkts 10 mit einer im wesentlichen glatten

Innenfläche 18 zunächst mit einer klaren Harzsicht 32 beschichtet, die im folgenden als Gelschicht bezeichnet wird. Vor der Aufbringung der Gelschicht kann es jedoch erforderlich sein, die Form mit einem üblichen Trennmittel, beispielsweise mit Carnauba-Wachs, Silikonen oder anderen ähnlichen Trennmitteln zu beschichten. Es ist festzuhalten, daß die Verwendung von Harz-Gelschichten bekannt ist, weshalb sie im vorliegenden Zusammenhang nicht näher diskutiert werden. Die Gelschicht besteht üblicherweise aus einem klaren, aushärtbaren Polyesterharz, welches mittels einer Spritzpistole, einer Bürste o.dgl. auf die Form aufgetragen wird. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die klare Polyesterharz-Gelschicht 32 vorzugsweise mit einer Dicke von etwa 0,254 mm bis etwa 0,508 mm aufgetragen. Es ist anzunehmen, daß bei einer Dicke der Gelschicht, die erheblich größer als etwa 0,635 mm ist, diese Schicht die Tendenz zur Verfärbung und zum Gelbwerden zeigt. Wenn die Schicht andererseits eine Dicke von weniger als 0,254 mm hat, kann sie durch die nachstehend beschriebene Aufbringung der farbigen Masern angegriffen oder nachteilig beeinflußt werden. Beispiele für bekannte Polyesterharz-Gelschichten sind solche, die ein polymerisierbares ungesättigtes Polyesterharz enthalten, das beispielsweise aus äthylenisch ungesättigten polykarbozyklischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen hergestellt ist. Solche Materialien werden üblicherweise durch Erhitzen der mehrwertigen Alkohole und der polybasischen Säure unter Veresterungsbedingungen erhalten, bis der Säurewert des Reaktionsgemisches bei 5 bis 100 oder mehr, vorzugsweise bei 10 bis 50, liegt. Das Reaktionsgemisch wird üblicherweise

soweit erhitzt, bis das Gemisch die Reaktions-temperatur erreicht, bei welcher Wasserdampf abgegeben wird. Die Temperatur wird dann langsam erhöht, bis die erforderliche Reaktionstemperatur erreicht ist, worauf die Reaktionstemperatur solange beibehalten wird, bis die erforderliche Säurezahl erreicht ist. Typische Reaktionszeiten liegen im Bereich von 5 bis 50 Stunden bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 180 bis 150°C. Zusätzlich zum ungesättigten Polyesterharz kann auch ein Vinylmonomer vorhanden sein, so daß also der hier verwendete Begriff Polyesterharz-Gelschicht so zu verstehen ist, daß derartige Vinylmonomere mit umfaßt sind. Diese Vinylmonomere bestehen beispielsweise aus *α*-Methylstyrol, Paramethylstyrol, Divinylbenzol, Methylmethacrylat, Diallylphtalat u.dgl. Zusammen mit der Polyesterharz-Gelschicht wird auch ein Polymerisationskatalysator oder ein Gemisch von Katalysatoren verwendet. Solche Katalysatoren sind bekannt und üblicherweise auf der Basis von peroxidartigen Verbindungen aufgebaut, beispielsweise Methyläthylketonperoxid, Benzoylperoxid, tertiäres Butylhydroperoxid u.dgl. Der Katalysator kann üblicherweise in Anteilen von 0,1 bis 5 Gew.% der Polyesterharz-Gelschicht vorhanden sein.

Die Polyesterharz-Gelschicht kann auch darüber hinaus Katalysebeschleuniger, Antioxidantien u.dgl. enthalten. Wie oben erwähnt, dient die Gelschicht dazu, eine klare, fleckenfreie Schicht auf der Oberfläche der Form zu erzeugen. Eine große Anzahl von solchen Gelschichten sind im Handel erhalten, beispielsweise

das unter der Warenbezeichnung Ferro 50-415 von der Ferro-Corporation hergestellte Produkt, oder das von der Firma Ram Chemicals hergestellte Produkt Ram 66-36X. Die Verwendung anderer Harze, welche die Herstellung einer klaren, harten temperatur-stabilen Schicht ermöglichen, liegt im Rahmen des Erfindungsgedankens.

Nach dem Auftragen der Gelschicht beginnt diese zu reagieren und zu gelieren oder zu vernetzen, wodurch sich eine zunächst zäh-viskose dünne Schicht auf der Form 22 bildet. Dieser Aushärte- oder Gelierschritt wird vorzugsweise etwa 20 Minuten lang bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die Aushärtezeit kann durch Anwendung von Wärme und/oder durch Verwendung von Katalysebeschleunigern oder Katalysatoren verringert werden.

Sobald die Gelschicht 32 eine zäh-viskose Konsistenz annimmt, und dadurch anzeigt, daß zumindest eine teilweise Vernetzung eingetreten ist, wird eine weitere Harzschicht aufgetragen. Diese zweite Schicht ist als Schicht 34 dargestellt. Die Schicht 34 wird mittels einer Sprühpistole 36 aufgetragen. Allgemein ausgedrückt, besteht die Zusammensetzung der Schicht 34 aus einem warm aushärtendem Polyester-Grundharz und einem Füllstoff. Selbstverständlich können weitere Zusätze, beispielsweise Entflammungsverzögerer, Färbemittel u.dgl. im Rahmen des Erfindungsgedankens zugesetzt werden. Wenn in der Vergangenheit synthetische Marmor- oder Onyx-Produkte hergestellt wurden, wurde ein Gießverfahren verwendet. Die Möglichkeit,

die Harz-Füllstoff-Zusammensetzung in der erfindungsgemäßen Weise aufzusprühen, stellt daher eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar. Wenn nachstehend in Verbindung mit der Schicht 34 der Begriff "Polyester-Grundharz" verwendet wird, so sollen hierbei Homopolymere und Mischpolymere des Polyesters umfaßt sein. Eine große Vielzahl verschiedener, im wesentlichen klarer, transparenter oder durchscheinender warm-aushärtender Polyesterharze stehen zur Verfügung und können im Rahmen des Erfindungsgedankens verwendet werden. Bevorzugt werden solche Harze durch Mischpolymerisation von Styrol und ungesättigtem Polyester- oder alkalischem Harz gebildet, die durch Reaktion einer  $\alpha$ ,  $\beta$  -ungesättigten Dikarbonsäure mit Glykol erzeugt sind. Harze dieser Art sind in den US-Patentschriften Nr. 3 396 067 und 2 255 313 offenbart. Andere ungesättigte Polyesterharze im Rahmen des Erfindungsgedankens sind die in 'Modern Plastics' als Polykondensationsprodukte einer Dikarboxysäure mit einem zweiwertigen Alkohol (Diol) beschriebenen Harze. Beispiele von Doppelsäuren umfassen beispielsweise Phtalsäure und Isophthalsäure. Beispiele für zweiwertige Alkohole sind beispielsweise Äthylen-glykol und Propylenglykol. Diese Arten von ungesättigten Polyesterharzen werden üblicherweise mit einem Peroxid der oben in Verbindung mit der Gelschicht 32 erwähnten Art katalysiert.

Nachstehend werden Beispiele von käuflich erhältlichen Polyester-Grundharzen angegeben, welche die Anforderungen an ein Polyester-Grundharz erfüllen, welches für die Schicht 34 verwendbar ist: Silmar S 793C, welches ein mäßig viskoses Polyesterharz (1100 cps) mit einem Brechungsindex bei 25°C von 1,5415 ist und :

130065/0361

Reichhold Polylite 32-133, welches ein Styrol-modifizierter Polyester niedriger Reaktionsfähigkeit ist und eine Viskosität von 1400 bis 1600 cps. (Centipoisesec.) hat.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, zusätzliches flüssiges polymerisierbares Monomer, beispielsweise Styrol, zum ungesättigten Polymer zuzufügen, so daß das ungesättigte Polyesterharz flüssiger wird und um das Harz während der Aushärtezeit zusätzlich zu vernetzen. Wenn ein käufliches Polyesterharz verwendet wird, welches solch ein Vinylmonomer enthält, ist es oft erforderlich, ein zusätzliches Monomer zur Verflüssigung und zur Verbesserung der Vernetzung zuzufügen. Bis zu 60 Gew.% eines derartigen polymerisierbaren Monomers können im Rahmen des Erfindungsgedankens zugesetzt werden. Andere, in Verbindung mit der Schicht 32 beschriebene flüssige Monomere können auch bei der Bildung der Schicht 34 angewandt werden. Das ausgehärtete Polyester-Grundharz sollte so beschaffen sein, daß sein Brechungsexponentenbereich zwischen 1,5 bis 1,7 liegt.

Zu den zu verwendenden Füllstoffen ist zu bemerken, daß diese vorzugsweise feinverteilt in einer Siebfeinheit von 60 oder feiner angewandt werden sollten, wobei beliebige der bekannten Füllstoffe, einschließlich Silizium, Glasfritte, Aluminiumtrihydrat, Glasmehl, Quarzmehl, Onyxmehl u.dgl. verwendet werden können. Das Hauptkriterium für den Füllstoff besteht darin, daß er bei homogener Vermischung im Grundharz ein durchscheinendes Produkt ergibt.

Auf diese Weise wird im Produkt eine optische Tiefenwirkung oder Dicke erzeugt, welche die Entstehung des Aussehens von Marmor oder Onyx unterstützt. Füllstoffe mit einem dem Polyesterharz entsprechenden Brechungsindex haben diese Wirkung. Das Polyester-Grundharz wird vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 50 Gew.% verwendet, so daß dementsprechend 50 bis 85 Gew.% Füllstoff enthalten ist. Zusätzlich zum Polyester-Grundharz und Füllstoff können, bezogen auf das Gesamtgewicht des Harz-Füllstoff 2 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%, Lösungsmittel dem Harz-Lösungsmittel-Gemisch zugegeben werden. Das Lösungsmittel wird so gewählt, daß es schnell verdampft. Lösungsmittel, die speziell für die Anwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, umfassen beispielsweise Azeton, Methyläthylketon, Xylol, Methanol, Äthanol u.dgl. Bei Verwendung eines hochflüchtigen Lösungsmittels kann das Harz/Füllstoff-Gemisch leichter auf die Form 22 aufgesprührt werden.

Erfindungsgemäß erfolgt das Aufsprühen mittels einer Sprühpistole 36. Die Sprühpistole 36 hat drei Einlässe, einen zur Zufuhr des Grundharz-Füllstoff-Lösungsmittel-Gemischs, einen für den Katalysator und einen für ein Färbemittel, wenn ein solches verwendet wird. Die Form 22 wird mit dem Harz-/Füllstoff-Gemisch solange besprührt, bis die gesamte Form beschichtet ist. Um ein Abfließen des Harz-/Füllstoff-Gemischs zu verhindern, bildet der Rand 26 eine Begrenzung entlang der Form 22.

Nach der vollständigen Beschichtung der Form 22 mit der Schicht 34 auf dem Polyester-Grundharz/Füllstoff-

Gemisch, wird das Aussehen von Masern oder Streifen dadurch hervorgerufen, daß verschiedene Einschnitte 38 mit einem stumpfen Instrument, beispielsweise einem hölzernen Spachtel o.dgl. in der Schicht 34 gebildet werden. Andere Verfahren zur Bildung von Einschnitten 38 können im Rahmen des Erfindungsgedankens ebenfalls angewandt werden. Diese Einschnitte 38 treten nicht durch die Gelschicht 32 hindurch, sondern sie sind lediglich in der Schicht 34 erzeugt. Nach Herstellung einer hinreichenden Zahl von Einschnitten 38 wird jeder dieser Einschnitte mit einer deutlich sichtbaren, hochpigmentierten oder in anderer Weise eingefärbten Zusammensetzung ausgefüllt. Diese Zusammensetzung kann ein warm aushärtendes Polyesterharz und ein Katalysator der in Verbindung mit der Schicht 34 beschriebenen Art sein. Der hohe Anteil (50 bis 80 Gew.-%) von Färbemittel, welches un durchsichtig sein kann und aus feinverteiltem Kalzium-Karbonat, Titandioxid, Glasfritte, Farbstoff o.dgl. bestehen kann, bildet Masern oder Streifen 40 in der Schicht 34. Dies ist am besten in den Fig. 3 und 4 der Zeichnung zu erkennen. Nach Ausfüllung aller Einschnitte 38 mit der hochpigmentierten Zusammensetzung wird ein zusätzliches Polyester-Grundharz/Füllstoff-Gemisch der zur Herstellung der Schicht 34 verwendeten Art über den Masern 40 aufgetragen, so daß sichergestellt ist, daß diese vollständig abgedeckt und in der Schicht 34 eingebettet sind. Andere Verfahren zur Bildung der Masern 40 können ebenfalls verwendet werden; beispielsweise können die Masern mit einer Spritzpistole auf die Schicht 34 aufgesprührt werden o.dgl. Die Schicht 34 läßt man nun teilweise aus-

härten. Dies wird durch Einbringen der Form 22 in einen Ofen bei 37,8 bis 65,5°C für eine Zeitdauer von etwa 20 Minuten erreicht.

Wenn die Schicht 34 einen zäh-viskosen Zustand erreicht hat, wird in der in Fig. 5 gezeigten Weise mittels einer Faser-Spritzpistole 48 eine Schicht aus Fasern auf die Form 22 aufgesprührt. Solche Faser-Spritzpistolen sind bekannt und werden deshalb nicht näher beschrieben. Die Glasfasern sind vorzugsweise mit einer Silan-Verbindung beschichtet und haben eine Länge von 1,27 bis 5,08 cm. Andere Fasern, wie beispielsweise Flachfasern, Kohlenstofffasern, Kunststofffasern o.dgl. können ebenfalls verwendet werden. Die Glasfasern können auch zusammen mit einem warm aushärtenden Polyesterharz und einem Katalysator der in Verbindung mit der Schicht 34 beschriebenen Art aufgesprührt werden. Auf diese Weise wird eine stärkere und dauerhafte Schicht 46 erzeugt.

In Fig. 6 ist erkennbar, daß die Glasfasern durch Einwalzen zur Schicht 46 umgebildet werden. Dabei wird eine Rolle 50 oder ein ähnlich wirkendes Gerät verwendet. Beim Einwalzen der Glasfasern wird ein geschlossene Luft entfernt und eine im wesentlichen gleichförmige Schicht erzeugt, so daß durch die Schicht 34 keine Einzelfasern erkennbar sind.

Die Faserschicht 46 läßt man dann zumindest bis zu dem Punkt aushärten, bei dem sie zäh-viskos wird, indem die Form 22 für etwa 20 Minuten in den vorgeheizten Ofen gebracht wird. Dann wird, wie in Fig. 7

gezeigt ist, eine weitere Schicht 52 aus Polyester-Grundharz/Füllstoff auf der Faserschicht 46 aufgetragen. Die Schicht 52 wird aus im wesentlichen dem gleichen Polymer, Monomer, Füllstoff und Katalysator hergestellt, wie im Zusammenhang mit der Schicht 34 beschrieben. Falls erforderlich, kann die Schicht 52 jedoch auch mit abweichenden Mengenverhältnissen von Harz und Füllstoff oder aus anderen Füllstoffen und Harzen hergestellt werden. Festzuhalten ist, daß der in Fig. 8 gezeigte Querschnitt des Endprodukts so ist, daß die Dicke der Schichten 34 und 52 etwa gleich ist. Vorzugsweise sind die Schichten 34 und 52 jeweils etwa 3,175 mm dick. Die Glasfaser-Schicht 46 ist etwa 3,175 mm dick. Es hat sich herausgestellt, daß ein so ausbalancierter Sandwich-Aufbau besonders zweckmäßig ist, weil ein Verziehen so vermieden und die Herstellung eines Produkts ermöglicht wird, welches ohne das Auftreten von Sprüngen o.dgl. sowohl in Verbindung mit heißem als auch mit kaltem Wasser verwendet werden kann.

Nach Aufbringung der letzten Schicht 52 wird die Form 22 wiederum in einen Ofen mit einer Temperatur von 37,8 bis 65,5°C gebracht und verbleibt dort hinreichend lange, um sämtliche Schichten auszuhärten. Dies dauert, abhängig von einer Anzahl von Faktoren, beispielsweise dem verwendeten Katalysator, der Dicke usw. etwa eine Stunde. Nach dem endgültigen Aushärten kann das in Fig. 1 gezeigte Produkt 10 leicht von der Form 22 abgenommen werden, worauf die beschriebenen Verfahrensschritte wiederholt werden. Durch die Gelschicht 32 sind die unregelmäßigen Masern und Streifen 40 sichtbar,

die sich durch die gesamte Dicke des Produkts so hindurchzuziehen scheinen. Dieses Aussehen wird durch Verwendung des durchscheinenden Gemisches aus Polyester-Grundharz und Füllstoff erreicht. Üblicherweise ist die Glasfaser-Schicht 46 nicht durch die erste Schicht 34 hindurch sichtbar. Dies hängt natürlich von verschiedenen Faktoren, beispielsweise den speziellen Füllstoffen und/oder dem verwendeten Harz ebenso wie von der Menge des vorhandenen Füllstoffs ab.

Obwohl die Erfindung vorstehend in Verbindung mit ihren bevorzugten Ausführungsbeispielen beschrieben wurde, ist festzuhalten, daß die verwendeten Begriffe nur zu Erläuterungszwecken und nicht in beschränkendem Sinne zu verstehen sind. So ist beispielsweise in manchen Fällen die zweite Harz-/Füllstoff-Schicht 52 nicht erforderlich, und die Gelschicht 32 kann in bestimmten Fällen ebenfalls entfallen. Abänderungen und Weiterbildungen des Erfindungsgedankens sind im Rahmen des Schutzbegehrens möglich.

130065/0361

3026316

- 26 -

Z u s a m m e n f a s s u n g

Es wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von nachgeahmten Marmor- und Onyx-Produkten offenbart. Das Verfahren umfaßt die Verfahrensschritte des Auftragens einer im wesentlichen klaren Schicht auf eine Form, des Auftragens einer ersten Schicht eines Gemisches aus Polyesterharz und Füllstoff auf der klaren Schicht, der Bildung deutlich sichtbarer Masern oder Streifen in der ersten Schicht aus Harz und Füllstoff, des Auftragens einer Schicht aus Glasfasern über der mit Masern oder Streifen versehenen ersten Schicht, des Auftragens einer zweiten Schicht aus Polyesterharz und Füllstoff über der Schicht aus Glasfasern und des vollständigen Aushärtenlassens der verschiedenen Schichten derart, daß das gewünschte Endprodukt gebildet wird.

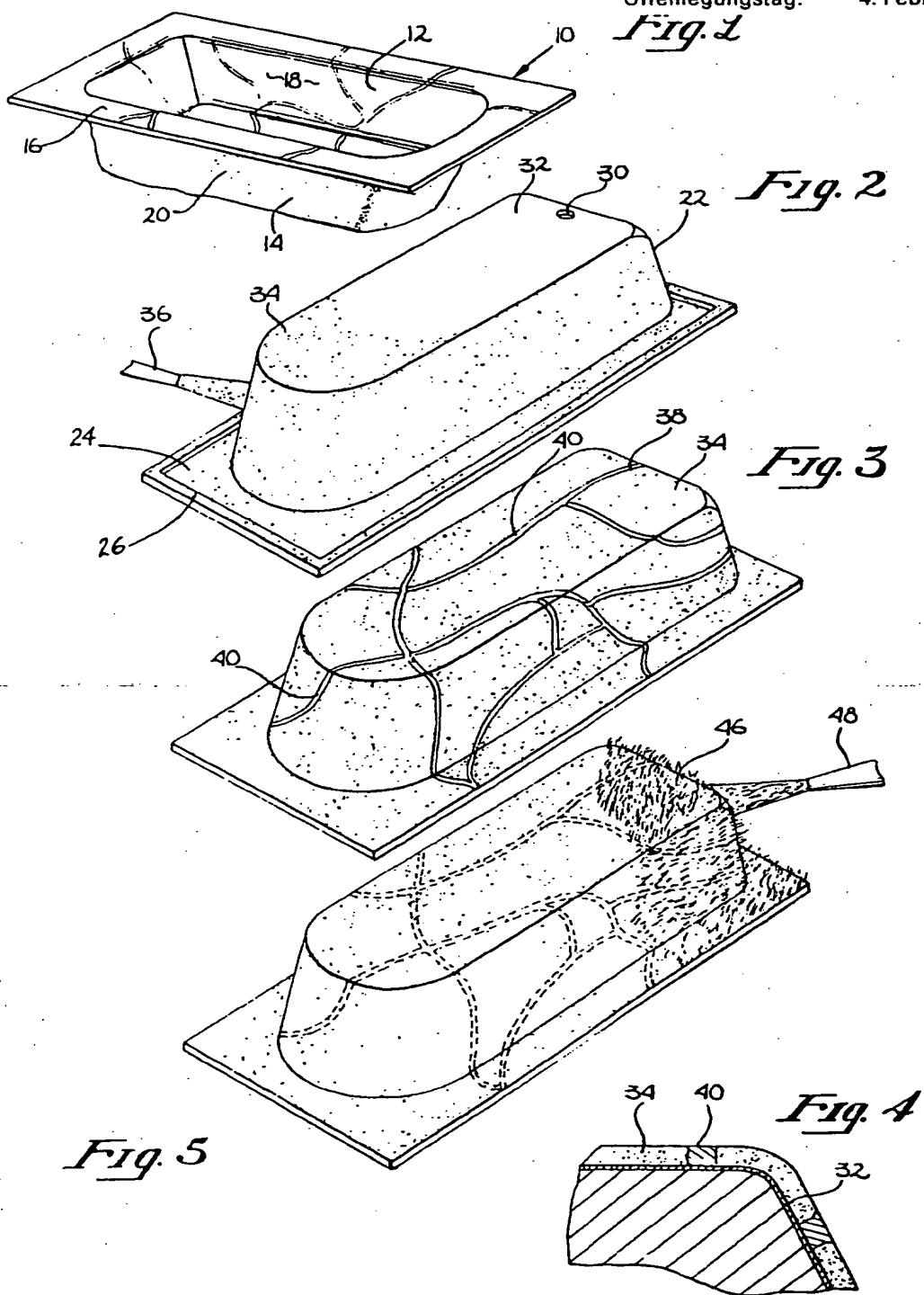
130065/0361

-27-  
Leerseite

3026316 - 29 -

Nummer:  
Int. Cl. 3:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3026316  
B 44 F 9/04  
11. Juli 1980  
4. Februar 1982



130065/0361

ZENZ & HELBER  
PATENTANWÄLTE  
AM RUHRSTEIN 1  
D 4300 ESSEN 1

- 28 -

3026316

Fig. 6

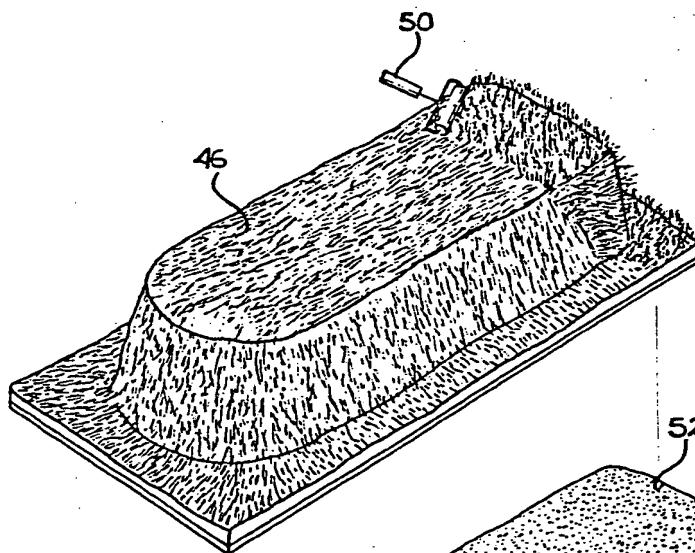
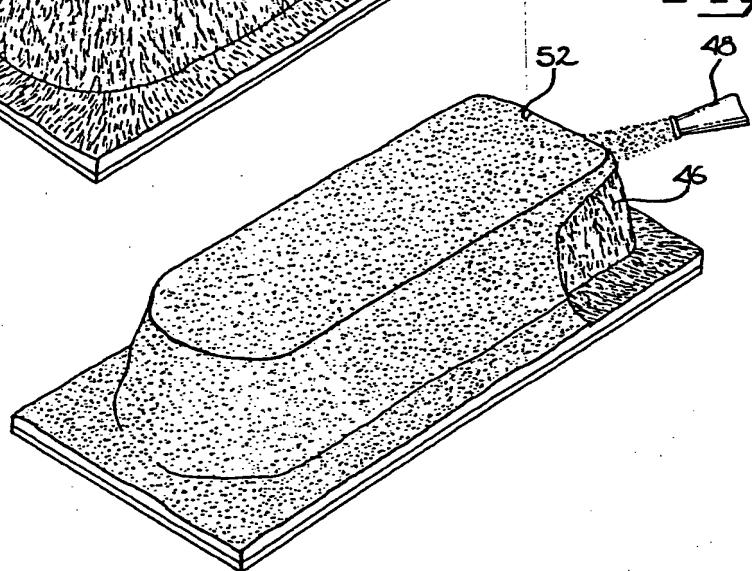
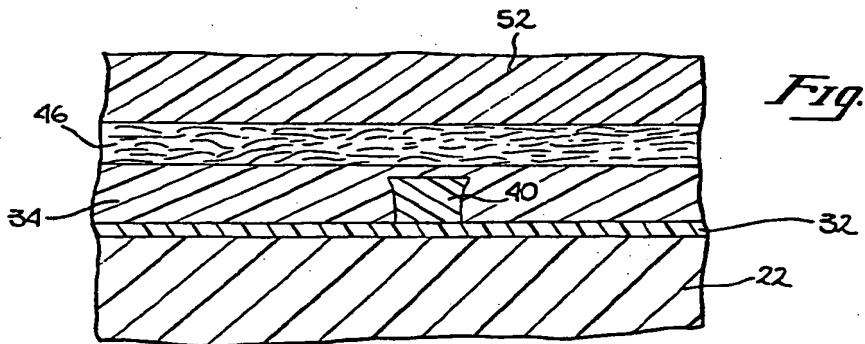


Fig. 7



52

Fig. 8



ZENZ & HELBER  
PATENTANWÄLTE  
AM RUHRSTEIN 1  
130065/0361 D 4300 ESSEN 1